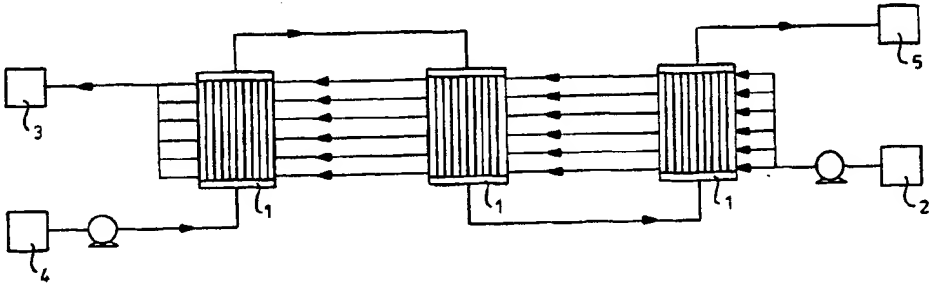


PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

| | | |
|--|-----------|--|
| (51) International Patent Classification ⁶: B01D 61/24, C10G 31/11 | A1 | (11) International Publication Number: WO 95/07134 (43) International Publication Date: 16 March 1995 (16.03.95) |
| (21) International Application Number: PCT/NL94/00214 (22) International Filing Date: 5 September 1994 (05.09.94) (30) Priority Data: 9301535 6 September 1993 (06.09.93) NL (71) Applicant (for all designated States except US): NED-ERLANDSE ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST-NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TNO [NL/NL]; Schoemakerstraat 97, NL-2628 VK Delft (NL). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): JANSEN, Albert, Edward [NL/NL]; Bovencamp 63, NL-3992 RX Houten (NL). KLAASEN, Rob [NL/NL]; B. Westendorpstraat 55, NL-7312 VB Apeldoorn (NL). TER MEULEN, Berend, Phillippus [NL/NL]; Chamavenlaan 5, NL-7312 HE Apeldoorn (NL). (74) Agent: DE BRUIJN, Leendert, C.; Nederlandsch Octrooibureau, Scheveningsweg 82, P.O. Box 29720, NL-2502 LS The Hague (NL). | | (81) Designated States: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO patent (KE, MW, SD). Published <i>With international search report.</i> <i>In English translation (filed in Dutch).</i> |
| (54) Title: METHOD FOR REMOVING ACID COMPONENTS FROM LIQUID HYDROCARBONS | | |
|  | | |
| (57) Abstract <p>To remove acid components, such as mercaptans, from liquid hydrocarbons, such as light oil fraction, a stream of hydrocarbon (2, 3) and a stream of an aqueous alkali solution (4, 5) are fed either side of a porous membrane, the pores of which are not wetted by one of the two phases hydrocarbons/alkali solution.</p> | | |

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

| | | | | | |
|----|--------------------------|----|--|----|--------------------------|
| AT | Austria | GB | United Kingdom | MR | Mauritania |
| AU | Australia | GE | Georgia | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GN | Guinea | NE | Niger |
| BE | Belgium | GR | Greece | NL | Netherlands |
| BF | Burkina Faso | HU | Hungary | NO | Norway |
| BG | Bulgaria | IE | Ireland | NZ | New Zealand |
| BJ | Benin | IT | Italy | PL | Poland |
| BR | Brazil | JP | Japan | PT | Portugal |
| BY | Belarus | KE | Kenya | RO | Romania |
| CA | Canada | KG | Kyrgyzstan | RU | Russian Federation |
| CF | Central African Republic | KP | Democratic People's Republic of Korea | SD | Sudan |
| CG | Congo | KR | Republic of Korea | SE | Sweden |
| CH | Switzerland | KZ | Kazakhstan | SI | Slovenia |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SK | Slovakia |
| CM | Cameroon | LU | Luxembourg | SN | Senegal |
| CN | China | LV | Latvia | TD | Chad |
| CS | Czechoslovakia | MC | Monaco | TG | Togo |
| CZ | Czech Republic | MD | Republic of Moldova | TJ | Tajikistan |
| DE | Germany | MG | Madagascar | TT | Trinidad and Tobago |
| DK | Denmark | ML | Mali | UA | Ukraine |
| ES | Spain | MN | Mongolia | US | United States of America |
| FI | Finland | | | UZ | Uzbekistan |
| FR | France | | | VN | Viet Nam |
| GA | Gabon | | | | |

METHOD FOR REMOVING ACID COMPONENTS FROM LIQUID HYDROCARBONS

5

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het verwijderen van zure componenten, zoals mercaptanen, uit vloeibare koolwaterstoffen, zoals een lichte oliefractie, onder gebruikmaking van membranen. Een dergelijke werkwijze is beschreven in US-A-3956112.

10

Om stoffen die in een eerste oplosmiddel zijn opgelost te verwijderen en op te lossen in een tweede oplosmiddel is het bekend de solventextractiemethode toe te passen. De twee oplosmiddelen worden tijdelijk door roeren of schudden gemengd. Een voorbeeld is dat water met
15 daarin opgeloste tolueen door schudden gemengd wordt met benzine, waarbij de tolueen voor een belangrijk deel in de benzine wordt opgelost en daaruit gemakkelijker is te verwijderen dan uit water.

Verder is bekend het zogenaamde U.O.P.-Merox-proces. Bij deze bekende
20 methode worden mercaptanen die door destillatie uit ruwe olie zijn verwijderd, in een extractiekolom met natronloog geëxtraheerd volgens de volgende vergelijking: $4 \text{ RSH} + 4 \text{ NaOH} \rightarrow 4 \text{ NaSR} + 4 \text{ H}_2\text{O}$. De te verwijderen mercaptanen stromen opwaarts door de extractiekolom in tegenstroom met de
25 neerwaarts stromende loog waarbij de mercaptanen uit de vloeibare koolwaterstoffen worden overgedragen aan de loog. Nadelen van deze kolomextractiemethode zijn de vorming van emulsie die na de extractie door fase-scheiding teniet moet worden gedaan, de volumineusheid van de apparatuur, het grote energieverbruik en de noodzaak van betrekkelijk grote dichtheidsverschillen tussen de op- en neerwaartse stromen.

30

Bij de methode volgens bovengenoemd US-A-3956112 wordt gebruik gemaakt van een gezwollen homogeen niet-poreus membraan. Dit membraan is in principe niet doorlaatbaar voor de olie- en/of waterstroom; het laat alleen de vluchtige mercaptanen door. Als gevolg van de relatief dikke
35 membranen heeft deze bekende methode voorts het nadeel dat deze tot lage fluxen leidt.

Met de uitvinding wordt beoogd bovengenoemde bezwaren te ondervangen en hiertoe is de in de aanhef genoemde werkwijze gekenmerkt doordat een

stroom van koolwaterstoffen en een stroom van een waterige loogoplossing aan weerszijden van poreuze membranen wordt geleid waarvan de poriën door één van de twee fasen koolwaterstoffen/loogoplossing niet worden bevochtigd.

5

Aangezien mercaptanen (thiolen) zuren zijn waarvan de sterkte vergelijkbaar is met H_2S , is extractie naar de loogoplossing mogelijk. De twee fasen blijven gescheiden waardoor de extractie zeer efficiënt plaatsvindt. Er kan zich geen emulsie vormen en het proces vereist relatief weinig energie. De mercaptanen worden tot hun maximale oplosbaarheid in de loogoplossing geconcentreerd, waarna zij verder door bekende biotechnologische methoden worden omgezet, onder aerobe omstandigheden resulterend in sulfaat en koolzuur. Ingeval een anaerobe methode wordt gebruikt, kan zwavel worden geproduceerd.

15

Opgemerkt wordt dat het omgekeerde membraanproces om koolwaterstoffen middels pertractie uit verontreinigd water te extraheren naar een organische fase bekend is. In verband met de hoge viscositeit van de organische fase, bijvoorbeeld afkomstig uit de destillatie van ruwe oliën, ligt het niet voor de hand een membraanextractiemethode te gebruiken om mercaptanen uit een oliestroom in water te extraheren, immers moeten de visceuze organische stoffen door het membraan migreren.

25

Bij voorkeur bestaan de membranen uit holle vezels. Deze kunnen hydrofoob zijn waarbij de koolwaterstoffen zich in de vezels bevinden en de waterige loogoplossing onder zodanig lichte overdruk buiten de vezels bevinden dat de loogoplossing niet in de poriën dringt. Een andere mogelijkheid is dat de holle vezels hydrofiel zijn, waarbij de waterige loogoplossing zich in de vezels bevinden en de koolwaterstoffen zich onder zodanig lichte overdruk buiten de vezels bevinden dat de koolwaterstoffen niet in de poriën dringen.

30

Toepassing van genoemde holle vezelmembranen die zijn ondergebracht in modules die met elkaar verbonden kunnen worden, leidt tot de mogelijkheid om zeer grote stromen te verwerken. Er wordt een groot contactoppervlak en een kleine diffusieweg bereikt. De modules die bij uitstek geschikt zijn voor toepassing bij de werkwijze volgens de uitvinding zijn beschreven in NL-A-9000014. Ook Hoechst Celanese heeft membraanmodules ontwikkeld die geschikt zouden zijn voor uitvoering van de

35

membraanextractiemethode volgens de uitvinding.

De uitvinding zou zelfs als scheidingsmethode bij de bereiding van mercaptanen kunnen worden gebruikt. Het hydrofobe of hydrofiele karakter
5 van de membranen is nuttig om de ene vloeistof gescheiden te houden van de andere door te voorkomen dat één van de twee fasen bij een lichte overdruk daarvan, nodig om een stabiel systeem te verkrijgen, in de poriën dringt. Die overdruk is bijvoorbeeld 0,1 tot 0,3 bar, in het algemeen lager dan 0,5 bar. Dit effect zou ook bereikt kunnen worden door
10 hydrofiele poreuze membranen te behandelen met behulp van een a-polaire oppervlaktecoating die de poriën in tact houdt, maar de oppervlaktetenspanning wijzigt. Een derde optie is het aanbrengen van een dichte polymeren (bijvoorbeeld PDMS) hoog permeabele coatingslaag. Omdat de stromen onafhankelijk van elkaar beheersd kunnen worden, kan de
15 apparatuur veel kleiner zijn dan bij een normaal extractieproces waarbij een zeer groot aantal schotels nodig is om een gewenste verwijderingsgraad te bereiken. Er treedt geen emulsievorming op, de diffusiewegen zijn klein, het contactoppervlak is groot. De concentratie van de te verwijderen stof in de waterfase is 1000 tot 4000 maal groter
20 dan in de organische fase. Het probleem om de schadelijke stoffen kwijt te raken is daardoor sterk verkleind. De relatief kleine hoeveel verontreinigingen in het afvalwater is gemakkelijk te verwijderen tot een detectiegrens van 0,1 microgram per liter.

25 Niet uitgesloten is dat bij de werkwijze volgens de uitvinding zogenaamde behandelde membranen worden toegepast. Recent is de mogelijkheid gepubliceerd om hydrofobe membranen nog hydrofober te maken. Een interessante variant is verder het hydrofiliseren van één zijde van het hydrofobe membraan, bijvoorbeeld met polypropyleen in zuur permanganaat
30 milieu zodat de stabiliteit toeneemt. Een andere variant is een zogenaamd sandwichmembraan waarbij eigenlijk verschillende poreuze materialen naast elkaar bestaan. Verder zijn in ontwikkeling gecoate membranen met hoge stofoverdracht. De coating is dan door plasmavorming, dipcoating of interfaciale vorming tot stand gebracht. De toepassing van deze gecoate
35 membranen met hoge stofoverdracht behoeft dan holle vezelmembranen met coating aan de buitenzijde en niet-doorlaatbaarheid voor olie en hoge doorlaatbaarheid voor de mercaptanen. Ingeval de membranen een extra laag bezitten moet worden bedacht dat elke extra laag een belemmering voor de stofoverdracht vormt.

De uitvinding zal nu aan de figuren nader worden toegelicht.

Fig. 1 toont een stromingsschema van de werkwijze.

- 5 Fig. 2 toont een perspectivisch aanzicht van een membraanmodule toe te passen bij de werkwijze volgens de uitvinding.

Fig. 3 toont in perspectief twee modules die in een kolom met elkaar moeten worden verbonden en voor de duidelijkheid van elkaar zijn
10 gescheiden.

Fig. 4 toont een perspectivisch aanzicht van een kolom van membraanmodules.

- 15 De betekenis van de verwijzingscijfers in het stromingsschema volgens figuur 1 is als volgt:

- 1a, 1b, 1c = vezelmembraanmodule;
- 2 = tank voor lichte oliefractie met hoog gehalte aan mercaptanen;
- 20 3 = tank voor lichte oliefractie met laag gehalte aan mercaptanen;
- 4 = een tank voor een waterige basische oplossing;
- 5 = een tank voor een waterige basische oplossing met daarin opgenomen omgezette mercaptanen.

25

Vanuit de tank 4 wordt een waterige basische oplossing achtereenvolgens door de vezels van de modules 1a, 1b en 1c geleid. Vanuit de tank 2 wordt een lichte oliefractie met een hoog gehalte aan te verwijderen mercaptanen dwars op de vezels van achtereenvolgens de modules 1c, 1b en
30 1a gevoerd.

De vezels zijn poreus en hydrofoob. De stroom lichte oliefractie is aanzienlijk groter dan de stroom waterige basische oplossing. Door middel van pertractie vindt overdracht van mercaptanen van de lichte oliefractie
35 via de poriën van de membraanvezels in de waterige basische oplossing plaats. De mercaptanen in deze waterige oplossing kunnen later door aerobe behandeling in sulfaat en koolzuur worden omgezet. Een anaerobe behandeling van de waterige basische oplossing leidt tot de produktie van zwavel.

Als gevolg van de toepassing van de membraanvezelmodules kan met grote stromen worden gewerkt en is het pertractieproces zonder enig probleem opschaalbaar.

- 5 De uitvinding is in principe ook toepasbaar voor het uit een stroom lichte koolwaterstoffen verwijderen van andere zure componenten dan mercaptanen. Niet uitgesloten is zelfs een methode waarbij door een effectieve scheiding mercaptanen worden bereid met behulp van het pertractieproces volgens de uitvinding.

10

De module weergegeven in figuur 2 omvat een groot aantal parallelle holle membraanvezels 6 waarvan de einden op afgedichte wijze door tegenover elkaar geplaatste platen 7, 8 steken en in kamers 9 respectievelijk 10 uitmonden. Deze kamers maken deel uit van een vierkant frame 11 dat bij
15 twee zijden open is en bij vier zijden gesloten.

De kamer 9 heeft een toevoeropening 12 bij een hoekpunt van het frame 11, terwijl de kamer 10 is voorzien van een afvoeropening 13 die diagonaal tegenover de voedingsopening 12 is aangebracht.

20

Tijdens gebruik wordt een basische waterige oplossing door toevoeropening 12 in de kamer 9 geleid en vanaf deze kamer door de holle membraanvezels naar de kamer 10 gevoerd en vanaf de kamer 10 via de opening 13 in de volgende module geleid. Een lichte oliefractie stroomt in de richting van
25 de pijlen in figuur 1 en strekt zich onder een rechte hoek ten opzichte van de stroom van de basische waterige oplossing uit. De mercaptanen uit de lichte oliefractie stromen via de poriën van de membranen naar de basische oplossing.

- 30 De membraanmodules kunnen met elkaar worden verbonden ter vorming van een kolom op de wijze zoals weergegeven in de figuren 3 en 4. Twee opeenvolgende modules zijn steeds over 90° ten opzichte van elkaar gedraaid. Een afgeefopening 13 in de kolom ligt altijd tegenover een toevoeropening 12 van de volgende module. De basische oplossing die door de
35 membraanvezels moet worden geleid stroomt bij de rangschikking volgens figuur 4 achtereenvolgens door de openingen 12a, 13a, 12b, 13b, 12c, 13c, 12d, 13d, 12e, 13e en 13f.

Conclusies

1. Werkwijze voor het verwijderen van zure componenten, zoals
5 mercaptanen, uit vloeibare koolwaterstoffen, zoals een lichte
oliefractie, onder gebruikmaking van membranen, met het kenmerk, dat een
stroom van koolwaterstoffen en een stroom van een waterige loogoplossing
aan weerszijden van poreuze membranen wordt geleid waarvan de poriën door
10 één van de twee fasen koolwaterstoffen/loogoplossing niet worden
bevochtigd.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de membranen holle
hydrofobe vezels zijn waarbij de koolwaterstoffen zich in de vezels
bevinden en de waterige loogoplossing zich onder zodanig lichte overdruk
15 buiten de vezels bevindt dat de loogoplossing niet in de poriën dringt.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de membranen holle
hydrofiele vezels zijn waarbij de waterige loogoplossing zich in de
vezels bevindt en de koolwaterstoffen zich onder zodanig lichte overdruk
20 buiten de vezels bevinden dat de koolwaterstoffen niet in de poriën
dringen.
4. Werkwijze volgens conclusie 2 of 3, met het kenmerk, dat de holle
vezels zijn ondergebracht in modules die met elkaar zijn verbonden.
25
5. Werkwijze volgens conclusie 3 of 4, met het kenmerk, dat de stroom
koolwaterstoffen zich dwars op de lengterichting van de holle vezels
uitstrekt.

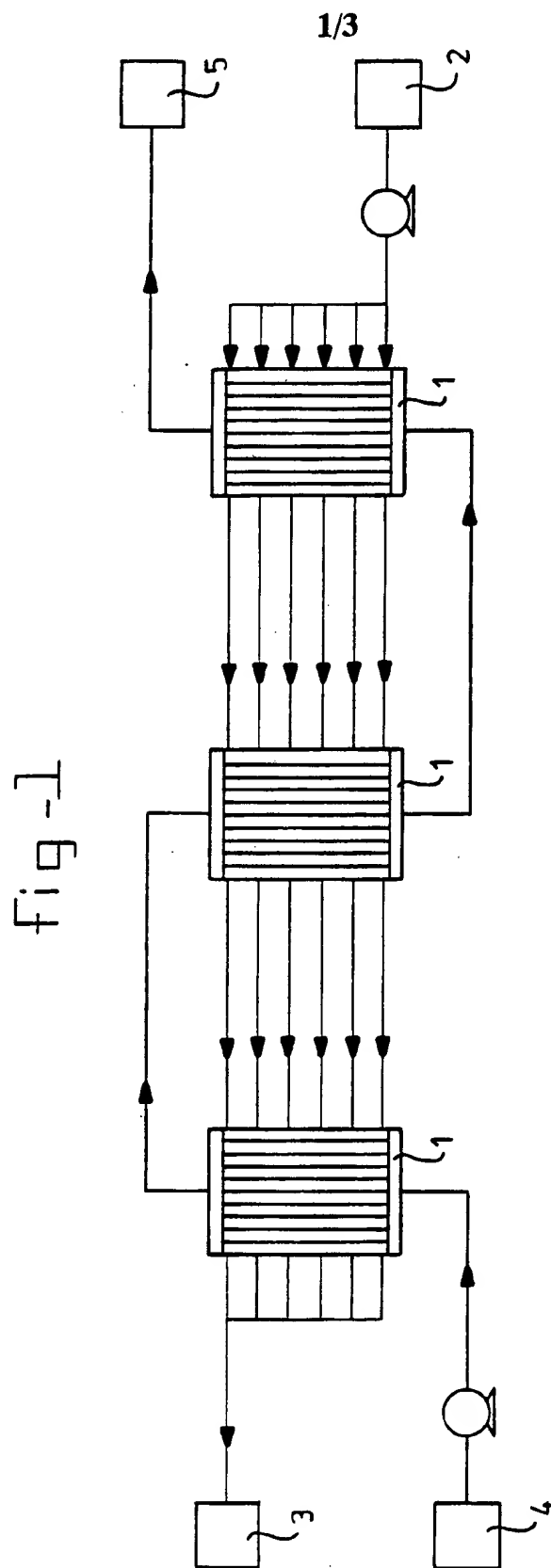


fig -2

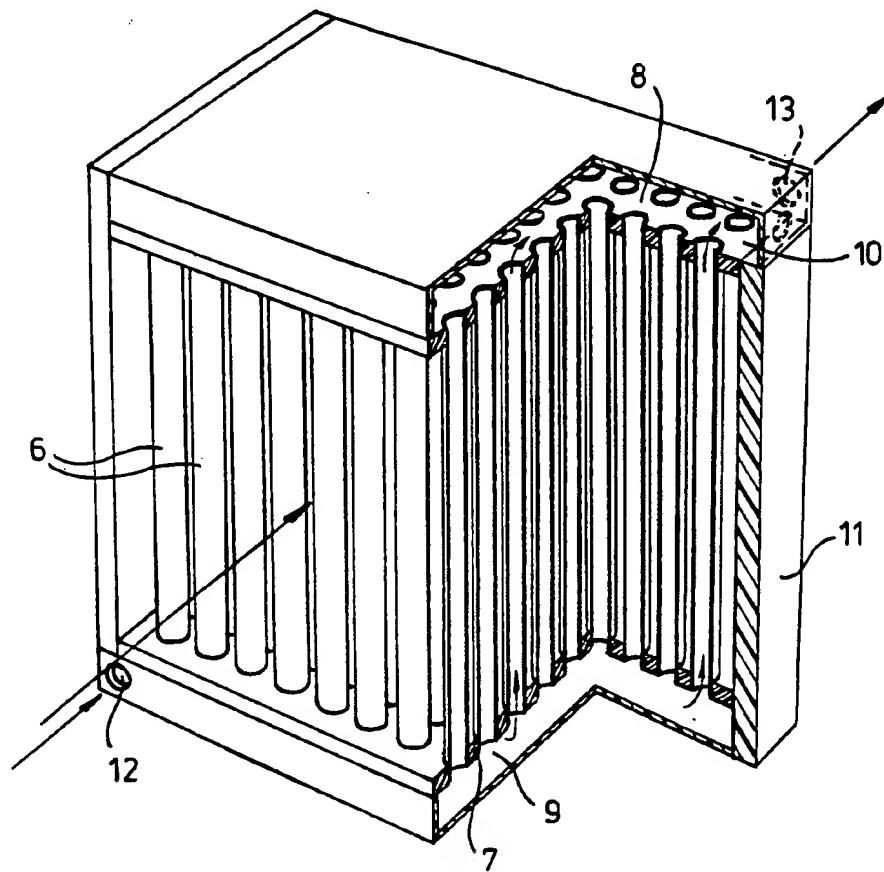


fig-3

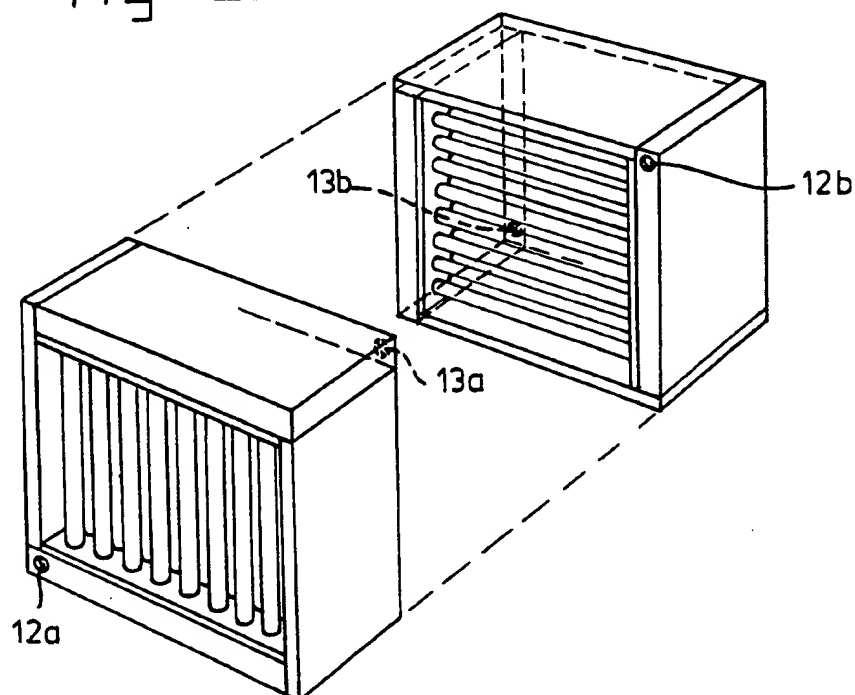
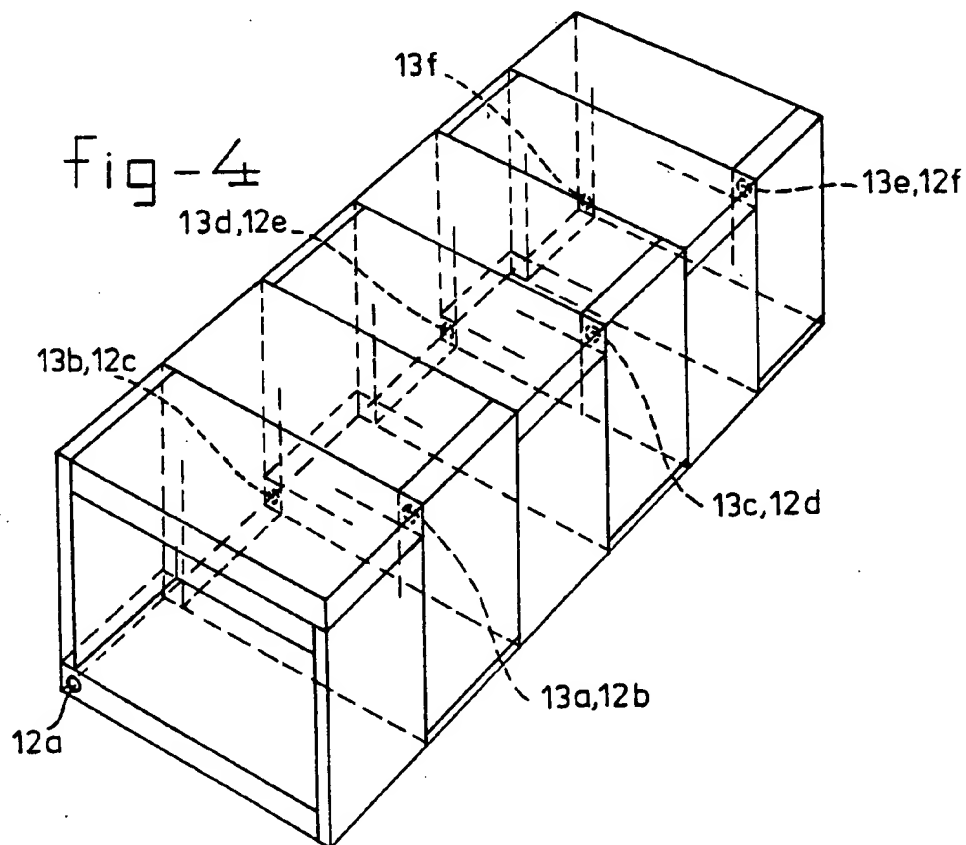


fig-4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/NL 94/00214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01D61/24 C10G31/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01D C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| Y | <p>US,A,3 956 112 (LEE) 11 May 1976 cited in the application see abstract; figures 1,2 see column 1, line 53 - column 2, line 9 see column 2, line 47 - column 3, line 10 see column 12, line 25 - line 32 see tables II, o see table III</p> <p style="text-align: center;">--- -/-</p> | 1-5 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 December 1994

Date of mailing of the international search report

13. 12 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoornaert, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat . Application No
 PCT/NL 94/00214

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, vol.20, no.2, August 1984, AMSTERDAM, NL pages 125 - 145 A. KIANI 'Solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous hydrophobic membrane' see abstract; figure 1 see page 125, paragraph 1 - page 127, line 11 see page 142, last paragraph see page 143, last paragraph --- | 1 |
| Y | US,A,4 789 468 (SIRKAR) 6 December 1988 see abstract; claims 1-4; figures 3,4 see column 1, line 41 - line 58 see column 2, line 4 - line 47 see column 3, line 34 - column 4, line 41 see column 5, line 54 - line 56 --- | 1-3,5 |
| Y | WO,A,91 09668 (TNO) 11 July 1991 see claims; figures 1-3 see page 3, line 33 - line 38 see page 4, line 7 - line 22 see page 5, line 1 & NL,A,9 000 014 (TNO) 1 August 1991 cited in the application see claims; figures 1-3 see page 1, line 20 - line 22 see page 2, line 20 - line 24 see page 3, line 26 - line 31 --- | 4,5 |
| A | US,A,4 921 612 (SIRKAR) 1 May 1990 see abstract; figures 1,2,5 see column 1, line 45 - column 2, line 18 see column 3, line 55 - column 5, line 12 see column 8, line 46 - line 51 --- | 1-5 |
| A | US,A,5 045 206 (CHEN) 3 September 1991 see abstract; example 1 see column 1, line 8 - line 25 see column 3, line 8 - line 24 see column 6, line 37 --- | 1 |
| A | EP,A,0 218 854 (HITACHI LTD) 22 April 1987 see abstract; figures ----- | 1-5 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal J Application No

PCT/NL 94/00214

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US-A-3956112 | 11-05-76 | CA-A- 1025368 | 31-01-78 |
| | | DE-A, C 2364679 | 04-07-74 |
| | | FR-A, B 2212163 | 26-07-74 |
| | | GB-A- 1437969 | 03-06-76 |
| | | JP-C- 1200351 | 05-04-84 |
| | | JP-A- 49125276 | 30-11-74 |
| | | JP-B- 58031203 | 05-07-83 |
| US-A-4789468 | 06-12-88 | CA-A- 1271428 | 10-07-90 |
| | | US-A- 4997569 | 05-03-91 |
| WO-A-9109668 | 11-07-91 | NL-A- 9000014 | 01-08-91 |
| | | DE-D- 69101630 | 11-05-94 |
| | | DE-T- 69101630 | 18-08-94 |
| | | EP-A- 0509031 | 21-10-92 |
| | | JP-T- 5502618 | 13-05-93 |
| | | US-A- 5230796 | 27-07-93 |
| NL-A-9000014 | 01-08-91 | DE-D- 69101630 | 11-05-94 |
| | | DE-T- 69101630 | 18-08-94 |
| | | EP-A- 0509031 | 21-10-92 |
| | | JP-T- 5502618 | 13-05-93 |
| | | WO-A- 9109668 | 11-07-91 |
| | | US-A- 5230796 | 27-07-93 |
| US-A-4921612 | 01-05-90 | US-A- 5053132 | 01-10-91 |
| | | CA-A- 1295795 | 18-02-92 |
| US-A-5045206 | 03-09-91 | NONE | |
| EP-A-0218854 | 22-04-87 | JP-B- 6059364 | 10-08-94 |
| | | JP-A- 62045301 | 27-02-87 |
| | | US-A- 5082602 | 21-01-92 |